

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 12 月 29 日 (29.12.2004)

PCT

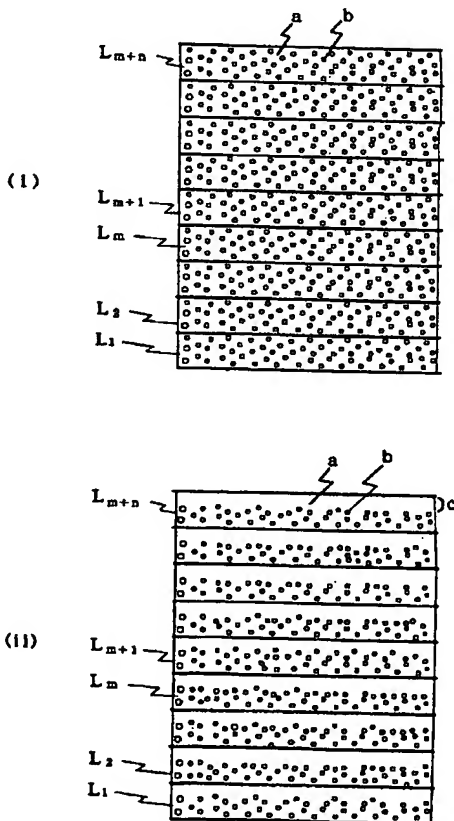
(10) 国際公開番号  
WO 2004/113056 A1

- (51) 国際特許分類: B29C 67/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009216
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 23 日 (23.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-179034 2003 年 6 月 24 日 (24.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シーメツト株式会社 (CMET INC.) [JP/JP]; 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜 2 丁目 5 番 5 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 隆 (ITO, Takashi) [JP/JP]; 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜 2 丁目 5 番 5 号 シーメツト株式会社内 Kanagawa (JP). 萩原 恒夫 (HAGIWARA, Tsuneo) [JP/JP]; 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜 2 丁目 5 番 5 号 シーメツト株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohel et al.); 〒107-6013 東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 13 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 三次元構造体およびその製造方法



(57) Abstract: [OBJECT] To provide an optical three-dimensional structure having high impact resistance and being excellent in mechanical characteristics such as dimensional accuracy and tensile strength and other characteristics such as the resistance to water, moisture and heat, and a method for producing the structure. [CONSTITUTION] An optical three-dimensional structure in which at least a part of a plurality of cured resin layers constituting the structure has a micro sea-island structure comprising a sea component composed of a cured resin and dispersed therein, a fine particle island component being composed of a polymer different from the cured resin constituting the sea component and having an average particle diameter of 20 to 2,000 nm; and a method for producing said optical three-dimensional structure which comprises subjecting a light-curable resin composition comprising a uniform mixture of a curable resin composition for forming the sea component and a polymer component for forming the island component (preferably a polyalkylene ether type compound) to the stereo laser process.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/113056 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

【目的】

高い耐衝撃性を有し、しかも寸法精度、引張強度などの力学的特性、耐水性、耐湿性、耐熱性などの特性にも優れる、光学的三次元構造体及びその製法を提供すること。

【構成】

光学的三次元構造体は、構成する複数の硬化樹脂層の少なくとも一部が、硬化樹脂よりなる海部中に、海部を構成する硬化樹脂とは異なる重合体よりなる平均粒径20～2,000nmの微細な島部が分散したマイクロ海島構造を有することにより構成される。

また、該光学的三次元構造体は、海部形成用の硬化性樹脂成分と島部形成用重合体成分（好ましくはポリアルキレンエーテル系化合物）を均一に混合含有する光硬化性樹脂組成物を用いて、立体造形法により製造される。

## 明 細 書

### 三次元構造体およびその製造方法

#### <技術分野>

本発明は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて形成した三次元構造体およびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、光などの活性エネルギー線を照射して硬化樹脂層を順次形成する造形操作によって製造される、従来にない特異なミクロな構造を有する三次元構造体およびその製造方法に関する。本発明の三次元構造体は、その特異なミクロ構造により、特に耐衝撃性などの力学的特性に優れている。

#### <背景技術>

近年、三次元CADに入力されたデータに基づいて液状の光硬化性樹脂組成物を立体的に光学造形する方法が、金型などを作製することなく目的とする立体造形物を良好な寸法精度で製造し得ることから、広く採用されるようになっている（例えば特許文献1～6を参照）。

代表的な光学的立体造形技術（以下光学的立体造形を「光造形」ということがある）としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂の液面に所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定厚みを硬化させ、ついで該硬化層の上に1層分の液状樹脂を供給した後、同様に紫外線レーザーを前記と同様に照射して硬化させ、このような硬化層を得る積層操作を繰り返すことによって立体造形物を得る方法を挙げることができる。この光造形方法は、形のかかなり複雑な造形物をも容易に且つ比較的短時間に製造できることから、現在広く採用されている。

光造形に用いる樹脂または樹脂組成物に対しては、活性エネルギー線による硬化感度が高いこと、造形物の解像度が良く造形精度に優れていること、硬化時の体積収縮率が小さいこと、硬化物の力学的特性が優れていること、自己接着性が良いこと、酸素雰囲気下での硬化特性が良いこと、低粘度であること、耐水性や

耐湿性に優れており、経時的に水分や湿分の吸収が少なく寸法安定性に優れていることなどの種々の特性が要求される。

光造形用の光硬化性樹脂組成物としては、従来、ラジカル重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物、カチオン重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物、ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物の両方を含む光硬化性樹脂組成物などの種々の光硬化性樹脂組成物が提案され用いられている。その際に、ラジカル重合性有機化合物としては、例えば（メタ）アクリレート系化合物、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物、ポリエステル（メタ）アクリレート系化合物、ポリエーテル（メタ）アクリレート系化合物、エポキシ（メタ）アクリレート系化合物などが用いられ、またカチオン重合性有機化合物としては、例えば、各種エポキシ化合物、環状アセタール系化合物、チラン化合物、ビニルエーテル系化合物、ラクトン類などが用いられている。

光硬化性樹脂組成物を構成する重合性成分の種類を選択したり、特定の重合性成分を2種以上組み合わせる方法などを採用して、光造形を行う際の造形速度、造形精度、得られる光造形物の寸法精度、力学的特性、耐水性、耐湿性などの諸特性を調節することが行われている。

例えば、カチオン重合性のエポキシ化合物を含有する光硬化性樹脂組成物を用いると、寸法精度に優れる光造形物が得られることが知られている。また、エポキシ化合物を含有する光硬化性樹脂組成物において、反応速度の遅いエポキシ化合物に起因する造形速度の低下を改善するために、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物と共に（メタ）アクリレート系化合物のようなラジカル重合性有機化合物を含有させ、更にポリエステルポリオール化合物を添加した光硬化性樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献7を参照）。

しかしながら、従来技術で得られる光造形物は、造形精度、寸法精度、耐熱性、引張強度、耐水性、耐薬品性などの点では優れていても、耐衝撃性などの点で未だ充分であるとはいえない。例えば、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物と（メタ）アクリレート化合物などのラジカル重合性有機化合物を含有する光硬化性樹脂組成物を用いて得られる上記した従来の光造形物においても、寸法精度などの点では優れているものの、耐衝撃性が不足しており、破損し易いも

のであった。

光造形技術の普及に伴い、形状や構造の複雑な造形物が作製されるようになっており、例えば肉薄部や小径部などを有する造形物も色々製造されるようになっている。その場合に、造形物の耐衝撃性が低いと、造形物の作製時や使用時などに肉薄部や小径部などで破損が生じやすい。また、光造形物は単なるモデル（模型）としてだけではなく、近年、母型、加工用、機械部品などのような実使用品として製造されるようになっており、その場合には耐久性などの点から、引張強度などと共に耐衝撃性に優れることが要求される。しかしながら、従来の光造形物は、耐衝撃性の点で十分に満足のゆくものではなかった。

また、粒径が $3 \sim 70 \mu\text{m}$ の有機高分子固体粒子および／または無機固体粒子を配合した光硬化性樹脂組成物が知られている（特許文献8を参照）。この特許文献8に記載されている光硬化性樹脂組成物を用いて製造される光造形物は、光硬化した樹脂中に粒径が $3 \sim 70 \mu\text{m}$ の有機高分子固体粒子および／または無機固体粒子が分散した相形態を有する。この光造形物は、粒径 $3 \sim 70 \mu\text{m}$ の有機高分子固体粒子および／または無機固体粒子が光硬化した樹脂相中に分散していることにより、光造形物の体積収縮率が小さくて寸法精度に優れ、しかも前記固体粒子を含有しない立体造形物に比べて引張強度や曲げ強度などの機械的特性および耐熱性に優れるという良好な特性を有する。しかしながら、本発明者らが検討した結果、光硬化した樹脂相での粘りが充分ではなく、光造形物の耐衝撃性の点においては未だ改良の余地があることが判明した。

さらに、エポキシ基を有するカチオン重合性化合物およびエネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有する光学的立体造形用樹脂組成物中に両末端に水酸基を有する特定のポリエーテルを含有させることにより、組成物の酸素による硬化障害の抑制、硬化時の収縮の低減、寸法精度の向上、荷重たわみ性や引張伸び性の向上を図ることが試みられている（特許文献9を参照）。しかしながら、本発明者らが検討した結果、この特許文献9に記載されている光学的立体造形用樹脂組成物から得られる光造形物は、荷重たわみ性と引張伸び性の両立が難しく、しかも耐衝撃性の点で不十分であることが判明した。

（特許文献1） 特開昭56-144478号公報

- (特許文献2) 特開昭60-247515号公報
- (特許文献3) 特開昭62-35966号公報
- (特許文献4) 特開平2-113925号公報
- (特許文献5) 特開平2-153722号公報
- (特許文献6) 特開平3-41126号公報
- (特許文献7) 特公平7-103218号公報
- (特許文献8) 特開平7-26060号公報
- (特許文献9) 特開2003-73457号公報

#### <発明の開示>

本発明の目的は、寸法精度、引張強度などの力学的特性、外観などに優れ、特に耐衝撃性に優れる三次元構造体（光造形物）およびその製造方法を提供することである。

上記の課題を解決すべく本発明者らは鋭意研究を続けてきた。そして、研究の一環として、光硬化性樹脂組成物を用いて得られる光造形物に対して、光造形物を構成している硬化樹脂のミクロ構造についても調査、検討を行い、硬化樹脂部分におけるミクロ構造が光造形物の耐衝撃性などの物性に大きく関係していることを見出した。そこで、更に検討を重ねた結果、光造形物を構成している1層毎の光硬化した樹脂層が、光硬化した樹脂よりなる海部（sea-component）中に海部を構成する光硬化した樹脂とは異なる重合体がナノメートル（nm）レベルの極めて微細な粒子状で島部（island-component）として分散しているミクロ相構造を有する、従来にない光造形物を製造することに成功した。そして、それにより得られた光造形物の構造や物性などを更に詳細に調査したところ、光造形物を形成している光硬化した各樹脂層が、光硬化した樹脂よりなる海部中に、他の重合体よりなる粒径20～2,000ナノメートルの島部が分散するミクロな海島構造（sea-island structure）をなしていると、そのような海島構造をもたない光硬化樹脂の単一な層からなる従来の光造形物に比べて、耐衝撃性が格段に改善されることを見出した。

さらに、本発明者らは、上記したマイクロ海島構造において、島部を形成している重合体のガラス転移温度が40℃未満であると、光造形物の耐衝撃性が一層向上することを見出した。

また、本発明者らは、上記した特定のマイクロ海島構造において、1層毎の各光硬化樹脂層において、島部が、硬化樹脂層の活性エネルギー線照射面側に位置する上方部分には存在せず、硬化樹脂層の最下部と硬化樹脂層の厚みの途中までの部分に存在すると、島部の存在しない上方部分が引張強度の向上などに寄与し、耐衝撃性強度のみならず、引張強度などにも一層優れる立体造形物が得られることを見出した。

さらに、本発明者らは、上記したマイクロな海島構造を有する光造形物は、光などの活性エネルギー線の照射によって重合する重合性化合物をベースとする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中に、数平均分子量が500～10,000のポリアルキレンエーテル系化合物を島部形成用の重合体成分として均一に混合した組成物を用いて光造形を行うことによって円滑に製造できること、光硬化した海部を形成するための重合性化合物としては、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物が好ましく用いられ、特にエポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物と、(メタ)アクリレート化合物などのラジカル重合性有機化合物の併用がより好ましいことを見出した。

そして、本発明者らは、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて上記したマイクロな海島構造を有する造形物を製造するに当たっては、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中にオキシentan化合物、特にオキシentanモノアルコール化合物を含有させておくと、反応速度が促進されて造形時間を短縮できるばかりでなく、粒径が20～2,000ナノメートルの範囲にある微細な島部を有する海島構造をより円滑に形成させ得ることを見出し、それらの種々の知見に基づいて本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

(1) 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物よりなる造形面に活性エネルギー線を照射して形成した所定の形状パターンを有する硬化樹脂層が複数層積み重なっ

た三次元構造体であって、三次元構造体を構成する該複数の硬化樹脂層の少なくとも一部が、硬化樹脂よりなる海部中に、海部を構成する硬化樹脂とは異なる重合体よりなる粒径20～2,000nmの微細な島部が分散したマイクロ海島構造を有することを特徴とする三次元構造体である。

そして、本発明は、

(2) 三次元構造体を構成する該複数の硬化樹脂層の全てが、硬化樹脂よりなる海部中に、海部を構成する硬化樹脂とは異なる重合体よりなる粒径20～2,000nmの微細な島部が分散したマイクロ海島構造を有する前記(1)の三次元構造体；

(3) 三次元構造体を構成する各硬化樹脂層の厚みが10～500 $\mu$ mである前記(1)または(2)の三次元構造体；

(4) ミクロ海島構造を有する各硬化樹脂層において、島部が、硬化樹脂層の活性エネルギー線照射面側に位置する上方部分には存在せず、硬化樹脂層の最下部と硬化樹脂層の厚みの途中までの部分に存在する前記(1)～(3)のいずれかの三次元構造体；および、

(5) 島部の存在しない上方部分の厚みが、硬化樹脂層の1層分の厚みに対して2～10%である前記(4)の三次元構造体；  
である。

さらに、本発明は、

(6) ミクロ海島構造を有する各硬化樹脂層において、各硬化樹脂層の質量に対する島部の合計量が1～30質量%である前記(1)～(5)のいずれかの三次元構造体；

(7) 島部を形成する重合体のガラス転移温度が40℃未満である前記(1)～(6)のいずれかの三次元構造体；および、

(8) 島部を形成する重合体が数平均分子量500～10,000のポリアルキレンエーテル系化合物である前記(1)～(7)のいずれかの三次元構造体；  
である。

また、本発明は、

(9) 海部が、活性エネルギー線の照射によってカチオン重合するカチオン重



合性有機化合物および活性エネルギー線照射によってラジカル重合するラジカル重合性有機化合物から選ばれる少なくとも1種の活性エネルギー線重合性化合物を用いて形成した硬化樹脂からなる前記(1)～(8)の三次元構造体；

(10) 海部が、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の両方を用いて形成した硬化樹脂からなる前記(1)～(9)のいずれかの三次元構造体；および、

(11) カチオン重合性有機化合物がエポキシ基を有する化合物であり、ラジカル重合性有機化合物が(メタ)アクリル基を有する化合物である前記(9)または(10)の三次元構造体；  
である。

そして、本発明は、

(12) 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物よりなる造形面に活性エネルギー線を照射して所定の形状パターンを有する1層分の硬化樹脂層を形成した後、該硬化樹脂層上に1層分の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を施して造形面を形成し、その造形面に活性エネルギー線を照射して所定の形状パターンを有する1層分の硬化樹脂層を形成する造形操作を繰り返して、複数の硬化樹脂層の積み重ねからなる三次元構造体を製造する方法であって、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、活性エネルギー線を照射したときに海部となる硬化樹脂を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂成分と、活性エネルギー線を照射したときに粒径20～2,000nmの島部となる重合体成分を均一に混合含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて前記造形操作を行うことを特徴とする、前記(1)のマイクロ海島構造を有する三次元構造体の製造方法である。

さらに、本発明は、

(13) 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、海部となる硬化樹脂を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂成分として、活性エネルギー線照射によってカチオン重合するカチオン重合性有機化合物および活性エネルギー線照射によってラジカル重合するラジカル重合性有機化合物から選ばれる少なくとも1種の活性エネルギー線重合性化合物を含み、島部となる重合体成分として、数平均分子量500～10,000のポリアルキレンエーテル系化合物を含有する前記(12)

の製造方法；および、

(14) カチオン重合性有機化合物がエポキシ基を有する化合物であり、ラジカル重合性有機化合物が(メタ)アクリル基を有する化合物である前記(12)または(13)の製造方法；  
である。

そして、本発明は、

(15) 島部となる重合体成分の含有割合が、ミクロ海島構造を有する硬化樹脂層の形成に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の質量に対して1～30質量%である前記(12)～(14)のいずれかの製造方法；および、

(16) 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、エポキシ基を有するカチオン重合性有機化合物と共にオキセタン化合物を含有する前記(12)～(15)のいずれかの製造方法；  
である。

本発明の三次元構造体は、三次元構造体を構成する各硬化樹脂層が、硬化樹脂よりなる海部中に該硬化樹脂とは異なる重合体よりなる粒径20～2,000nmの微細な島部が分散した、従来にない、ミクロ海島構造を有していることにより、三次元構造体(光造形物)の靱性が従来の光造形物(三次元構造体)に比べて著しく高く、それに伴って耐衝撃性に極めて優れている。

しかも、本発明の三次元構造体は、前記した高い耐衝撃性と共に、寸法精度、引張強度などの力学的特性、耐水性、耐湿性、耐熱性などの特性にも優れているので、そのような特性を生かして、従来の各種試作モデルのみならず、そのまま部品などの実使用品としても有効に使用することができる。

前記した特異なミクロ海島構造と優れた特性を有する本発明の三次元構造体は、本発明の製造方法によって円滑に製造することができる。

#### <図面の簡単な説明>

図1は、本発明の三次元構造体が有するミクロ海島構造の例を模式的に示した図である。

図 2 は、実施例 1 で得られた本発明の三次元構造体の断面の状態を顕微鏡にて撮影した写真の図である。

図 3 は、比較例 1 で得られた三次元構造体の断面の状態を顕微鏡にて撮影した写真の図である。

なお、図中の符号、a は硬化樹脂よりなる海部、b は島部、c は硬化樹脂層における島部の存在しない部分である。

#### <発明を実施するための最良の形態>

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の三次元構造体は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物よりなる造形面に活性エネルギー線を照射して形成した所定の形状パターンを有する硬化樹脂層の複数層が積み重なって形成された立体造形物である。

なお、本明細書でいう「活性エネルギー線」とは、紫外線、電子線、X線、放射線などのような、光学的造形用樹脂組成物を硬化させ得るエネルギー線を言い、したがって本発明の三次元構造体の製造に用いる「活性エネルギー線硬化性樹脂組成物」とは、前記した活性エネルギー線（エネルギー線）の 1 種または 2 種以上を照射することによって硬化する樹脂組成物をいう。

本発明の三次元構造体では、三次元構造体を構成する複数（多数）の硬化樹脂層のうちの少なくとも一部（すなわち複数の硬化樹脂層の全部の層または一部の層）が、硬化樹脂よりなる海部中に、海部を形成する硬化樹脂とは異なる重合体よりなる粒径 20～2,000 nm の微細な島部が分散したマイクロ海島構造を有する。

島部の粒径が 20 nm 未満であると三次元構造体の耐衝撃性が低下し、一方 2,000 nm を超えると機械的強度などの力学的特性が低下する。島部の粒径は 30～1,500 nm であることが好ましく、40～1,000 nm であることがより好ましく、50～500 nm であることが更に好ましい。

ここで、「三次元構造体を構成する複数の硬化樹脂層のうちの全部が、硬化樹脂よりなる海部中に島部が分散したマイクロ海島構造を有する」とは、三次元構造体を構成する複数（多数）の硬化樹脂層の全ての層が、それぞれ前記したミクロ

海島構造を有していることを意味する。

また、「三次元構造体を構成する複数の硬化樹脂層のうちの一部が、硬化樹脂よりなる海部中に島部が分散したマイクロ海島構造を有する」とは、三次元構造体を構成する複数（多数）の硬化樹脂層のうちの一部（幾つか）の硬化樹脂層が前記したマイクロ海島構造を有し、残りの硬化樹脂層は島部のない構造（非海島構造）であることを意味する。

本発明の三次元構造体では、三次元構造体を構成する全ての硬化樹脂層が、硬化樹脂よりなる海部中に粒径  $20 \sim 2,000 \text{ nm}$  の島部が分散したマイクロ海島構造を有していることが、三次元構造体全体の耐衝撃性が良好になる点、製造の容易性などの点から好ましい。

本発明の三次元構造体において、三次元構造体を構成する1層分の硬化樹脂層の厚みは、三次元構造体の製造に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の種類や組成、活性エネルギー線の種類やエネルギー強度、造形速度などに応じて異なり得るが、造形速度、造形精度、得られる三次元構造体の力学的特性などから、一般的には  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  であることが好ましく、 $30 \sim 300 \mu\text{m}$  であることがより好ましく、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$  であることが更に好ましい。1層分の硬化樹脂層の厚みが  $10 \mu\text{m}$  未満であると、三次元構造体を製造するために極めて多くの硬化樹脂層を次々形成する造形操作が必要になり造形時間が長くなり実用的でない。一方、1層分の硬化樹脂層の厚みが  $500 \mu\text{m}$  を超えると、得られる三次元構造体の造形精度や寸法精度、力学的特性の低下を招き易い。

本発明の三次元構造体では、マイクロ海島構造を有する1層分の硬化樹脂層（各硬化樹脂層）において、島部が各硬化樹脂層内で全体に均一またはほぼ均一に分散していてもよいし、または島部が各硬化樹脂層内で偏在して分散していてもよい。

島部が各硬化樹脂層内で偏在して分散している態様の好ましい例としては、島部が各硬化樹脂層の活性エネルギー線照射面側に位置する上方部分には存在せず、各硬化樹脂層の最下部と該硬化樹脂層の厚みの途中までの部分に分散している態様を挙げることができる。このような偏在型の態様においては、各硬化樹脂層の活性エネルギー線の照射面側から1層分当たりの厚みに対して  $2 \sim 10\%$  までの

上方部分には島部が存在せず、それより下の部分（各硬化樹脂層の厚みの98～90%に相当する下の部分）に島部が分散していることが好ましい。前記した偏在形態の場合には、上方の島部の存在しない厚み部分（好ましくは前記した2～10%の厚み部分）は三次元構造体に引張強度などの力学的強度を付与するのに寄与し、一方その下の島部の分散した厚み部分（好ましくは前記した98～90%の厚み部分）は三次元構造体の耐衝撃性を付与するのに寄与し、その結果として、引張強度などの力学的強度と耐衝撃性に優れる三次元構造体を得ることができる。

何ら限定されるものではないが、上記した説明を踏まえて、本発明の三次元構造体における縦断面での層構造を図1に例示する（三次元構造体の外観形状は省略）。

図1の(i)は、三次元構造体を形成するすべての硬化樹脂層( $L_1 \sim L_m$ )において海部a中に島部bがほぼ均一に分散している態様の例を示す。

図1の(ii)は、三次元構造体を形成している全硬化樹脂層( $L_1 \sim L_m$ )において海部a中に島部bが分散しているが、各硬化樹脂層において島部bは活性エネルギー線照射面側に位置する上方部分(cの部分)には存在せず、それよりも下方部分に偏在して分散している態様の例を示す。

本発明の三次元構造体では、三次元構造体の引張強度、耐衝撃性、耐熱性などの点から、マイクロ海島構造を有する各硬化樹脂層において、各硬化樹脂層中に含まれる島部の合計質量が、マイクロ海島構造を有する各硬化樹脂層の質量に対して1～30質量%であることが好ましく、5～25質量%であることがより好ましい。マイクロ海島構造を有する各硬化樹脂層において、島部の合計質量が1質量%未満であると、三次元構造体の耐衝撃性の向上効果が低くなり易く、一方30質量%を超えると三次元構造体の引張強度、硬度、耐熱性などが低下し易くなる。

本発明の三次元構造体においては、島部を形成する重合体は、海部を形成する重合体と結合（化学結合など）した状態で海部中に分散していてもよいし、または海部を形成する重合体とは結合せずに独立した形態で海部中に分散していてもよい。

本発明の三次元構造体においては、島部を形成する重合体は、活性エネルギー

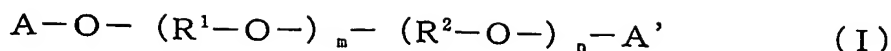
線を照射したときに、硬化樹脂よりなる海部中に、粒径20～2,000nmの島部の形態で析出・分散する重合体であればいずれでもよい。一般的には、マイクロ海島構造を有する硬化樹脂層を形成するための活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中に均一に混合（好ましくは溶解）し得る鎖状またはほぼ鎖状の分子構造を有する重合体が島部形成用の重合体として好適に用いられる。

本発明の三次元構造体では、三次元構造体の耐衝撃性、柔軟性などが向上する点から、島部はガラス転移温度が40℃未満の重合体から形成されていることが好ましく、ガラス転移温度が30℃未満の重合体から形成されていることがより好ましく、ガラス転移温度20℃未満の重合体から形成されていることがさらに好ましい。島部を形成する重合体のガラス転移温度が高すぎると、耐衝撃性に優れる三次元構造体を得られにくくなる。

ここで、本明細書でいう「ガラス転移温度」とは、島部を形成する重合体を海部中に分散させずに単独で測定したときのガラス転移温度をいう。該ガラス転移温度はDSC測定で重合体の比熱の変位点で検出される温度 $T_g$  (°C) または動的粘弾性測定装置で観測される  $\tan \delta$  値の極大ピークから導かれる温度、すなわち弾性率が急激に減少する温度として測定される。

本発明の三次元構造体においては、粒径が20～2,000nmの範囲にある微細な島部を、硬化樹脂よりなる海部中に良好に形成させることができる点から、島部が、数平均分子量500～10,000のポリアルキレンエーテル系化合物から形成されていることが好ましく、数平均分子量が1,000～5,000のポリアルキレンエーテル系化合物から形成されていることがより好ましい。ここで、「ポリアルキレンエーテル系化合物」とは、同じ種類または異なった種類のオキシアルキレン単位（アルキレンエーテル単位） $[-R-O-]$ （Rはアルキレン基）が複数結合した化合物およびその誘導体をいう。また、本明細書におけるポリアルキレンエーテル系化合物の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で標準ポリスチレン換算により測定した数平均分子量をいう。

本発明の三次元構造体では、島部は、特に下記の一般式（I）で表されるポリアルキレンエーテル系化合物から形成されていることが好ましい。



[式中、 $R^1$ および $R^2$ は互いに異なる直鎖状または分岐状の炭素数2～10のアルキレン基、 $A$ および $A'$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、フェニル基、アセチル基またはベンゾイル基を示し、 $m$ および $n$ はそれぞれ独立して0または1以上の整数（但し $m$ と $n$ の両方が同時に0にはならない）を示す。]

上記の一般式（I）で表されるポリアルキレンエーテル系化合物[以下「ポリアルキレンエーテル系化合物（I）」ということがある]において、 $m$ および $n$ の両方が1以上の整数で且つ $m$ と $n$ の合計が3以上である場合には、オキシアルキレン単位（アルキレンエーテル単位）： $-R^1-O-$ およびオキシアルキン単位（アルキレンエーテル単位）： $-R^2-O-$ はランダム状に結合していてもよいし、ブロック状に結合していてもよいし、またはランダム結合とブロック状結合が混在していてもよい。

上記のポリアルキレンエーテル系化合物（I）において、 $R^1$ および $R^2$ の具体例としては、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基（テトラメチレン基）、イソブチレン基、*tert*-ブチレン基、直鎖状または分岐状のペンチレン基[例えば $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ など]、直鎖状または分岐状のヘキシレン基[例えば $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(C_2H_5)CH_2-$ など]、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デカニレン基などを挙げることができる。そのうちでも、 $R^1$ および $R^2$ は、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基（テトラメチレン基）、 $n$ -ペンチレン基、式： $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ で表される分岐状ペンチレン基、 $n$ -ヘキシレン基、式： $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2CH(C_2H_5)CH_2-$ で表される分岐状のヘキシレン基のいずれかであることが好ましい。

また、上記のポリアルキレンエーテル系化合物（I）において、 $A$ および $A'$ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、アセチル基、ベンゾイル基などを挙げることができ、そのうちでも $A$ および $A'$ の少なくとも一方、特に両方が水素原子であることが好ましい。 $A$ お

よびA'の少なくとも一方が水素原子であると、該ポリアルキレンエーテル系化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線を照射して1層分の硬化樹脂層を形成した際に、該ポリアルキレンエーテル系化合物の両端の水酸基が海部を形成する樹脂成分と反応して、ポリアルキレンエーテル系化合物よりなる島部が、海部を形成する硬化樹脂と結合した状態で海部中に安定に分散する。

上記のポリアルキレンエーテル系化合物(I)において、オキシアルキレン単位の繰り返し数を示すmおよびnは、ポリアルキレンエーテル系化合物の数平均分子量が前記した500~10,000の範囲内になるような数であることが好ましい。

上記のポリアルキレンエーテル系化合物(I)の好適な例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイドブロック共重合体、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム共重合体、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{CH}_2\text{O}-$ （式中 $\text{R}^5$ は低級アルキル基であり、好ましくはメチルまたはエチル基）で表されるアルキル置換基を有するオキシテトラメチレン単位（アルキル置換基を有するテトラメチレンエーテル単位）の結合したポリエーテル、オキシテトラメチレン単位と前記した式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{CH}_2\text{O}-$ （式中 $\text{R}^5$ は前記と同じ）で表されるアルキル置換基を有するオキシテトラメチレン単位がランダムに結合したポリエーテルなどを挙げることができる。島部は、前記した島部の構成質量を超えない範囲で、前記したポリアルキレンエーテル系化合物の1種から形成されていてもよいし、または2種以上から形成されていてもよい。

そのうちでも、数平均分子量が上記した500~10,000の範囲にあるポリテトラメチレングリコールおよび／またはテトラメチレンエーテル単位と式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{CH}_2\text{O}-$ （式中 $\text{R}^5$ は前記と同じ）で表されるアルキル置換基を有するテトラメチレンエーテル単位がランダムに結合したポリエーテルが、硬化樹脂よりなる島成分中に、粒径20~2,000nmの微細な島部を良好に形成し易く、しかも吸湿性が低くて寸法安定性や物性の安定性に優れる三次



元構造体が得られることから好ましく用いられる。

三次元構造体を構成する各硬化樹脂層（特にマイクロ海島構造を有する硬化樹脂層における海部）は、活性エネルギー線を用いて行う立体造形技術において従来用いられている活性エネルギー線重合性（硬化性）の有機化合物のいずれから形成されていてもよい。そのうちでも、海部は活性エネルギー線の照射によってカチオン重合するカチオン重合性有機化合物および活性エネルギー線照射によってラジカル重合するラジカル重合性有機化合物の少なくとも1種を用いて形成した硬化樹脂よりなることが好ましく、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の両方を用いて形成した硬化樹脂よりなることが、三次元構造体の寸法精度、耐熱性、耐湿性、力学的特性などの点からより好ましい。

その際のカチオン重合性有機化合物としては、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および／または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができる。本発明では前記したカチオン重合性有機化合物のうちの1種を用いてもまたは2種以上を用いてもよい。

カチオン重合性有機化合物の具体例としては、

- (1) 脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、芳香族エポキシ樹脂などのエポキシ化合物；
- (2) トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ジクロロメチルオキセタン、3-メチルー3-フェノキシメチルオキセタン、1, 4-ビス〔(3-エチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼンなどのオキセタン化合物、テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキサラン化合物、トリオキサン、1, 3-ジオキサラン、1, 3, 6-トリオキサシクロオクタンのような環状エーテルまたは環状アセタール化合物；
- (3)  $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状ラクトン化合物；
- (4) エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等のチイラン化合物；
- (5) 1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタンのようなチエタ

ン化合物；

(6) エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル(3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；

(7) エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物；

(8) ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物；

がなどを挙げることができる。

上記した中でも、海部を形成するためのカチオン重合性有機化合物として、エポキシ化合物が好ましく用いられ、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物がより好ましく用いられる。特に、カチオン重合性有機化合物として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環式ポリエポキシ化合物を含有し且つ該脂環式ポリエポキシ化合物の含有量がエポキシ化合物の全重量に基づいて30重量%以上、より好ましくは50重量%以上であるエポキシ化合物(エポキシ化合物の混合物)を用いると、三次元構造体を製造する際のカチオン重合速度、厚膜硬化性、解像度、活性エネルギー線透過性などが一層良好になり、しかも活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の粘度が低くなって造形が円滑に行われるようになり、さらに得られる三次元構造体の体積収縮率が一層小さくなる。

上記した脂環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いはシクロヘキセンまたはシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物などを挙げることもできる。より具体的には、脂環族エポキシ樹脂として、例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、

ビス (3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス (3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、エチレンビス (3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどを挙げることができる。

また、上記した脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどを挙げることができる。より具体的には、例えば、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルなどを挙げることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。

また、上記した芳香族エポキシ樹脂としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価または多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のモノまたはポリグリシジルエーテルを挙げることができ、具体的には、例えばビスフェノールAやビスフェノールFまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピ

クロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

三次元構造体の硬化樹脂層における海部は、上記したエポキシ化合物の1種または2種以上を用いて形成されていることができ、特に上述のように、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物を30重量%以上の割合で含むエポキシ化合物を用いて形成されていることが好ましい。

また、ラジカル重合性有機化合物としては、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および/または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用でき、代表例としては、(メタ)アクリレート基を有する化合物、不飽和ポリエステル化合物、アリルウレタン系化合物、ポリチオール化合物などを挙げることができる。前記したラジカル重合性有機化合物の1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、1分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリル基を有する化合物が好ましく用いられ、具体例としては、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

上記したエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物および/または脂肪族エポキシ化合物と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物を挙げることができる。前記した(メタ)アクリレート系反応生成物のうちでも、芳香族エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物が好ましく用いられ、具体例としては、ビスフェノールAやビスフェノールSなどのビスフェノール化合物またはそのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリンなどのエポキシ化剤との反応によって得られるグリシジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレート、エポキシノボラック樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて

得られる（メタ）アクリレート系反応生成物などを挙げることができる。

また、上記したアルコール類の（メタ）アクリル酸エステルとしては、分子中に少なくとも1個の水酸基をもつ芳香族アルコール、脂肪族アルコール、脂環族アルコールおよび／またはそれらのアルキレンオキサイド付加体と、（メタ）アクリル酸との反応により得られる（メタ）アクリレートを挙げることができる。

より具体的には、例えば、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、前記したジオール、トリオール、テトラオール、ヘキサオールなどの多価アルコールのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

そのうちでも、アルコール類の（メタ）アクリレートとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸との反応により得られる1分子中に2個以上の（メタ）アクリル基を有する（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。

また、前記した（メタ）アクリレート化合物のうちで、メタアクリレート化合物よりも、アクリレート化合物が重合速度の点から好ましく用いられる。

また、上記したウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとイソシアネート化合物を反応させて得られる（メタ）アクリレートを挙げることができる。前記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、脂肪族2価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、具体例

としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。また、前記イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのような1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。

さらに、上記したポリエステル（メタ）アクリレートとしては、水酸基含有ポリエステルと（メタ）アクリル酸との反応により得られるポリエステル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

また、上記したポリエーテル（メタ）アクリレートとしては、水酸基含有ポリエーテルとアクリル酸との反応により得られるポリエーテルアクリレートを挙げることができる。

本発明の三次元構造体は、活性エネルギー線を照射したときに海部となる硬化樹脂を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂成分と、活性エネルギー線を照射したときに粒径20～2,000nmの島部となる重合体成分を均一に混合含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を使用して製造される。

本発明の製造方法で使用する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物としては、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物よりなる造形面に活性エネルギー線を照射して1層分の硬化樹脂層を形成させたときに、海部となる硬化樹脂を形成し得る重合性（硬化性）成分と、前記特定の粒径を有する島部として析出・分散する重合体成分を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であればいずれでもよい。

本発明で使用する上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物では、島部となる重合体成分の含有割合は、ミクロ海島構造を有する硬化樹脂層の形成に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の質量に対して1～30質量%であることが好ましく、5～25質量%であることがより好ましい。島部となる重合体成分の含有割合が1質量%未満であると、島部の数や島部の占有容積が少なくなつて、耐衝撃性などに優れる三次元構造体を得られにくくなり、一方30質量%を超えると、島部の数や占有容積などが多くなり過ぎて、三次元構造体の引張強度、硬度、耐熱性などが低下し易くなる。

本発明では、海部となる硬化樹脂を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂成分

として活性エネルギー線照射によってカチオン重合するカチオン重合性有機化合物および活性エネルギー線照射によってラジカル重合するラジカル重合性有機化合物から選ばれる少なくとも1種の活性エネルギー線重合性化合物を含み、島部となる重合体成分として数平均分子量500～10,000のポリアルキレンエーテル系化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が好ましく用いられる。特に、島部となる硬化樹脂を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂成分としてカチオン重合性有機化合物とラジカル重合性有機化合物の両方を含有し且つ数平均分子量500～10,000のポリアルキレンエーテル系化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物がより好ましく用いられる。ポリアルキレンエーテル系化合物としては、前記した一般式(I)で表されるポリアルキレンエーテル系化合物が好ましく用いられる。かかる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いることにより、硬化樹脂よりなる海部中に粒径が20～2,000nmの極めて微細な重合体微粒子よりなる島部が分散したマイクロ海島構造を有する硬化樹脂層を円滑に形成させることができる。

前記した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物におけるカチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物としては、上記で具体的に挙げた種々のカチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の1種または2種以上を用いることができる。

また、カチオン重合性有機化合物および/またはラジカル重合性有機化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物においては、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤（以下単に「カチオン重合開始剤」ということがある）および/または活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤（以下単に「ラジカル重合開始剤」ということがある）を含有させておく。

その際のカチオン重合開始剤としては、カチオン重合性有機化合物のカチオン重合を開始させ得る重合開始剤のいずれも使用できる。そのうちでも、カチオン重合開始剤としては、活性エネルギー線を照射したときにルイス酸を放出するオニウム塩が好ましく用いられる。そのようなオニウム塩の例としては、第VIIa族元素の芳香族スルホニウム塩、VIa族元素の芳香族オニウム塩、第Va族元素の芳香族オニウム塩などを挙げることができる。より具体的には、例えば、テト

ラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルホスホニウム、ビスー〔4-（ジフェニルスルフォニオ）フェニル〕スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビスー〔4-（ジ4'-ヒドロキシエトキシフェニルスルフォニオ）フェニル〕スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビスー〔4-（ジフェニルスルフォニオ）フェニル〕スルフィドビスジヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムなどを挙げるができる。

前記したカチオン重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよいし、または前記したカチオン重合性開始剤の1種または2種以上とその他のカチオン重合性開始を併用してもよい。

また、反応速度を向上させる目的で、カチオン重合開始剤と共に必要に応じて光増感剤、例えばベンゾフェノン、ベンゾインアルキルエーテル、チオキサントンなどを用いてもよい。

また、ラジカル重合開始剤としては、活性エネルギー線を照射したときにラジカル重合性有機化合物のラジカル重合を開始させ得る重合開始剤のいずれもが使用でき、例えば、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾインまたはそのアルキルエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などを挙げるができる。

具体的には、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどを挙げるができる。

また、アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノンなどを挙げるができる。

さらに、ベンゾイン系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベ



ンゾインノルマルブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどを挙げる  
ことができる。

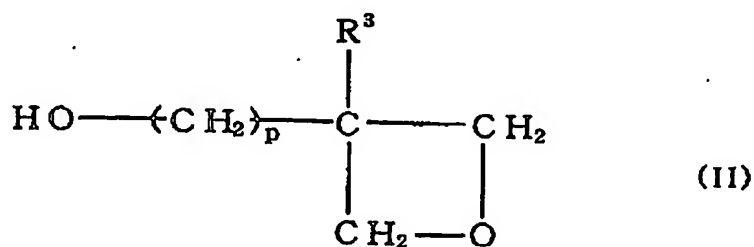
また、ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベン  
ゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベン  
ゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンなどを挙げるができる。

そして、チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メ  
チルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、  
2-イソプロピルチオキサントンなどを挙げるができる。

これらのラジカル重合開始剤は、単独で使用してもまたは2種以上を併用して  
もよい。

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物がカチオン重合性有機化合物を含む場合、  
特にカチオン重合性有機化合物としてエポキシ化合物を含む場合は、カチオン重  
合性有機化合物の反応速度が遅く、造形に時間がかかるので、カチオン重合を促  
進するためにオキセタン化合物を添加しておくことが好ましい。しかも、エポキ  
シ化合物よりなるカチオン重合性有機化合物を含む活性エネルギー線硬化性樹脂  
組成物中にオキセタン化合物、特にオキセタンモノアルコール化合物を含有さ  
せると、硬化樹脂よりなる海部中に粒径が20～2,000nmの島部が分散し  
たマイクロ構造を有する三次元構造体をより円滑に製造することができる。

オキセタン化合物としては、1分子中にオキセタン基を1個以上有し且つアル  
コール性水酸基を1個有するオキセタンモノアルコール化合物が好適に用いられ、  
特に下記の一般式(II)で表されるオキセタンモノアルコール化合物がより好  
ましく用いられる。



(式中、 $R^3$  はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 $p$  は1～6の整数を示す。)

上記の一般式 (II) において、 $R^3$  の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどの炭素数1～10のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、メチルフェニル、ナフチルなどのアリール基、ベンジル、 $\beta$ -フェニルエチル基などのアラルキル基を挙げることができる。そのうちでも、 $R^3$  は、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの低級アルキル基であることが好ましい。

また、上記の一般式 (II) において、 $p$  は1～6の整数であり、1～4の整数であることが好ましい。

上記の一般式 (II) で表されるオキセタンモノアルコール化合物の具体例としては、3-ヒドロキシメチルー3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチルー3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチルー3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシメチルー3-ノルマルブチルオキセタン、3-ヒドロキシメチルー3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシメチルー3-ベンジルオキセタン、3-ヒドロキシエチルー3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシエチルー3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシエチルー3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシエチルー3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシプロピルー3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピルー3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピルー3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシプロピルー3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシブチルー3-メチルオキセタンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、入手の容易性などの点から、3-ヒドロキシメチルー3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチルー3-エチルオキセタンが好ましく用いられる。

島部となる重合体成分と共にカチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて本発明の三次元構造体を製造するに当たっては、組成物の粘度、反応速度、造形速度、得られる三次元構造体の寸法精度、力学的特性などの点から、カチオン重合性有機化合物とラジカル重合性有機化合物を、カチオン重合性有機化合物：ラジカル重合性

有機化合物＝90：10～30：70の質量比で含有していることが好ましく、80：20～40：60の質量比で含有していることがより好ましい。

前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の合計質量に対して、カチオン重合開始剤を1～10質量%およびラジカル重合開始剤を0.5～10質量%の割合で含有していることが好ましく、カチオン重合開始剤を2～6質量%およびラジカル重合開始剤を1～5質量%の割合で含有していることがより好ましい。

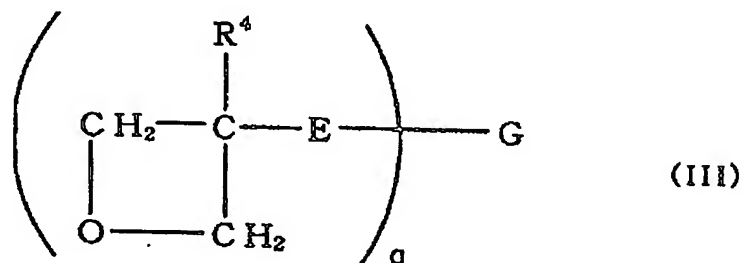
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中にオキセタンモノアルコール化合物を含有させる場合は、カチオン重合開始剤の質量に基づいて、1～30質量%の範囲で含有させることが好ましく、2～20質量%の範囲で含有させることがより好ましい。オキセタンモノアルコール化合物の含有量を前記範囲にすることによって、硬化樹脂よりなる海部中に粒径20～2,000nmの島部が分散していて、力学的特性、特に耐衝撃性、寸法精度、耐水性、耐湿性、耐熱性などに優れる三次元構造体を速い造形速度で円滑に製造することができる。

特に、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、ラジカル重合性有機化合物、エポキシ化合物よりなるカチオン重合性化合物、ラジカル重合開始剤およびカチオン重合カチオン剤を含有し、更に前記した一般式(I)で表されるポリアルキレンエーテル系化合物およびオキセタンモノアルコール化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いると、硬化樹脂よりなる海部中に粒径20～2,000nmの島部が分散したマイクロ構造を有する本発明の三次元構造体を円滑に製造することができる。

また、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物を含有する、本発明で好適に用いられる前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、上記したオキセタンモノアルコール化合物と共に、必要に応じて、1分子中にオキセタン基を2個以上有し且つアルコール性水酸基を持たないオキセタン化合物（以下これを「ポリオキセタン化合物」ということがある）を含有させてもよい。ポリオキセタン化合物を含有すると、得られる三次元構造体の寸法精度が一層向上し、さらに前記したマイクロ海島構造の発現が良好に行われる。ポリオキセタン化合物を含有させる場合には、その含有量は上記オキセタンモノアルコール化合物の質量に

基づいて50～200質量%の範囲が好ましい。

ポリオキセタン化合物としては、例えば、下記の一般式 (III) で表される化合物を挙げることができる。



(式中、 $\text{R}^4$  は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、Eは酸素原子または硫黄原子を示し、 $q$  は2以上の整数を示し、Gは2価以上の有機基を示す。)

上記の一般式 (III) において、 $\text{R}^4$  の例としては、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなど炭素数1～10のアルキル基、1個または2個以上のフッ素で置換されたフルオロメチル、フルオロエチル、フルオロプロピル、フルオロブチル、フルオロペンチル、フルオロヘキシルなどの炭素数1～6のフルオロアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、メチルフェニル、ナフチルなどのアリール基、ベンジル、 $\beta$ -フェニルエチルなどのアラルキル基、フリル基を挙げることができる。そのうちでも、 $\text{R}^4$  は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの低級アルキル基であることが好ましい。

また、 $q$  は2～4の整数であることが好ましい。

そして、Gの価数は $q$ の数と同じであり、例えば、炭素数1～12のアルキレン基、フェニレン基、ビスフェノール残基のような2価のアリーレン基、ジオルガノポリシロキシ基、3価または4価の炭化水素基などを挙げることができる。

1分子中に2個以上のオキセタン基をもつ化合物の好適な例としては、1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、1, 4-ビス (3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) ブタンなどを挙げることがで

きる。

本発明で用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、顔料や染料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、充填剤（シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等）、改質用樹脂などの1種または2種以上を適量含有していてもよい。

上記した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて、該活性エネルギー線硬化性樹脂組成物よりなる造形面に活性エネルギー線を照射して所定の形状パターンを有する1層分の硬化樹脂層を形成した後、該硬化樹脂層上に1層分の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を施して造形面を形成し、その造形面に活性エネルギー線を照射して所定の形状パターンを有する1層分の硬化樹脂層を形成する造形操作を繰り返す本発明の製造方法によって、積み重なった複数の硬化樹脂層の少なくとも一部がマイクロ海島構造をなす本発明の三次元構造体を製造する。

その際に用い得る活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などの活性エネルギー線を挙げることができる。そのうちでも、300～400nmの波長を有する紫外線が経済的な観点から好ましく用いられ、その際の光源としては、紫外線レーザー（例えばArレーザー、He-Cdレーザーなど）、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯などを使用することができる。そのうちでも、レーザー光源が、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮でき、しかも集光性に優れていて高い造形精度を得ることができる点から、好ましく採用される。

上記した本発明の製造方法によって、例えば、

- ・図1の(i)に例示するような積層構造を有する三次元構造体、すなわち三次元構造体を形成するすべての硬化樹脂層( $L_1 \sim L_m$ )において海部a中に島部bがほぼ均一に分散している三次元構造体；或いは、
- ・図1の(ii)に例示するような積層構造を有する三次元構造体、すなわち三次元構造体を形成している全硬化樹脂層( $L_1 \sim L_m$ )において海部a中に島部bが分散しているが、各硬化樹脂層において島部bは活性エネルギー線照射面側に位置する上方部分(cの部分)には存在せず、それよりも下方部分に偏在して分散している三次元構造体；

を意図して製造することができる。

図1の(i)に示した三次元構造体を得るためには、適宜に上記したポリアルキレンエーテル系化合物の分子量を小さくしたり、オキセタン化合物の含有量を増したり、カチオン重合開始剤の濃度を上げるなどの組成の変更を行うとよい。

また、図1の(ii)に示した三次元構造体を得るためには、適宜に上記したポリアルキレンエーテル系化合物の分子量を大きくしたり、分岐したポリアルキレンエーテル系化合物を用いたり、オキセタン化合物の含有量を減じたり、カチオン重合開始剤の濃度を下げるなどの組成の変更を行うとよい。

また、これらの意図的な三次元構造体の形成方法は、三次元構造体の製造に用いる多くの原料の性状などにも影響されるので、上述の処方に限定されるものではない。

本発明の三次元構造体の全体的な形状、寸法、用途などは何ら制限されない。何ら限定されるものではないが、本発明の三次元構造体の代表的な用途としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル、部品の機能性をチェックするためのモデル、鋳型を制作するための母型、金型を制作するためのベースモデル、微小で複雑な構造を有する部品、複雑な構造を有する三次元部品などの実使用品などを挙げることができる。特に、本発明の三次元構造体は、耐衝撃性を要求される精密な部品のモデル、微小で複雑な構造を有する部品、複雑な構造を有する三次元部品などの実使用品などとして威力を発揮する。具体的には、例えば、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物などのモデル、母型、加工用、場合によりこれらの実部品などの用途に有効に用いることができる。

そして、本発明の三次元構造体が前記した用途などにおいて熱による変形などを生ずることなく有効に使用できるようにするために、本発明の三次元構造体は、以下の実施例の項に記載した方法で測定される熱変形温度が45℃以上であることが好ましく、48℃以上であることがより好ましい。

#### <実施例>

以下に実施例などによって本発明について具体的に説明するが、本発明は、以

下の例によって制約されるものではない。例中「部」は質量部を意味する。

以下の例において、光硬化性樹脂組成物の粘度の測定は、光硬化性樹脂組成物を25℃の恒温槽に入れてその液温を25℃に調節した後、B型粘度計（株式会社東京計器製）を使用して測定した。

また、以下の例で得られた三次元構造体（試験片）の引張強度、引張伸度、引張弾性率、曲げ強度および曲げ弾性率はJIS K7113に準じて測定した。

さらに、以下の例で得られた三次元構造体（試験片）の耐衝撃強度および熱変形温度は次のようにして測定した。

〔耐衝撃強度〕

JIS K7110に準じて、ノッチ付きでアイゾット衝撃強度を測定した。

〔熱変形温度〕

JIS K7207に準じて、A法（試験片に加える荷重＝1.813MPa）により熱変形温度を測定した。

《実施例1》

(1) 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート1, 800部、2, 2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン（新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-BPE-4」；エチレンオキサイド単位4モル付加）500部、プロレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業株式会社製「ATM-4P」）300部、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン300部およびポリテトラメチレングリコール（数平均分子量2, 000、ガラス転移温度-70℃）300部を混合して20～25℃で約1時間攪拌して混合物を調製した（混合物の総質量3, 200部）。

(2) 上記(1)で得られた混合物に、紫外線を遮断した環境下に、光ラジカル重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティ・ケミカル社製「イルガキュアー184」）を60部、および光カチオン重合開始剤としてダウ・ケミカル日本株式会社製「UVI-6974」

〔ビス-〔4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル〕スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートと(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムへ

キサフルオロアンチモネートを2:1の質量比で含有する光カチオン重合開始剤混合物50部をプロピレンカーボネート(溶媒)50部に溶解したもの]を90部の割合で添加し、完全に溶解するまで温度25℃で約1時間混合攪拌して、光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は25℃で368 mPa・sであった。

(3) 上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム(帝人製機株式会社製「SOLIFORM500C」)を使用して、半導体レーザー(出力175mW;波長355nm)で、照射エネルギー20~30mJ/cm<sup>2</sup>の条件下に、スライスピッチ(積層厚み)0.10mm、1層当たりの平均造形時間2分で光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片(三次元構造体)を作製した。

(4) 上記(3)で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物(三次元構造体)であった。上記(3)で得られた試験片の引張強度、引張伸度、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率、耐衝撃強度および熱変形温度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(5) また、上記(3)で得られた試験片をミクロトーム(LEICA社製「REICHERT URTRACUT S」)で縦方向(厚さ方向)に50nm厚に薄切りにし、0.5%四酸化ルテニウム(RuO<sub>4</sub>)水溶液を用いて、室温下(25℃)で10分間染色を行った後、透過電子顕微鏡(株式会社トプコン製「LEM-2000」)を使用して加速電圧100KVの条件下で観察・撮影したところ、図2(写真図)(倍率35000倍)に示すように、造形物(三次元構造体)を構成する硬化樹脂層では、硬化樹脂よりなる海部中に粒径が20~50nmのポリアルキレングリコールよりなる島部が分散したマイクロ海島構造を有していた。また、図2の写真図に見るように、各硬化樹脂層においては、層の上方部分(光照射面側)には島部が存在せず、島部はそれより下方部分に存在していた。島部が存在しない上方部分の厚みは、硬化樹脂層1層の厚みに対し、4.5%であった。

《実施例2》



(1) 実施例1の(1)において、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを1600部に変え、3-メチルー3-ヒドロキシメチルオキセタンの混合量を400部に変え、またポリテトラメチレングリコール(数平均分子量2, 000、ガラス転移温度 $-70^{\circ}\text{C}$ )の混合量を400部に変えた以外は、実施例1の(1)および(2)と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は $25^{\circ}\text{C}$ で $378\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片(三次元構造体)を作製した。

(3) 上記(2)で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みのない造形物(三次元構造体)であった。

また、上記(2)で得られた試験片の引張強度、引張伸度、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率、耐衝撃強度および熱変形温度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(4) また、上記(2)で得られた試験片を実施例1の(5)と同様にしてミクロトームでその縦方向(厚さ方向)に $50\text{ nm}$ 厚に薄切りにし、それを実施例1の(5)と同様にして四酸化ルテニウムにより染色し、透過電子顕微鏡を使用して加速電圧 $100\text{ KV}$ の条件下で観察・撮影したところ、図2(写真図)におけるのと同様に、硬化樹脂よりなる海部中に粒径が $20\sim 50\text{ nm}$ のポリアルキレングリコールよりなる島部が分散したマイクロ海島構造を有していた。また、各硬化樹脂層では、層の上方部分(光照射面側)には島部が存在せず、島部はそれより下方部分に存在していた。島部が存在しない上方部分の厚みは、硬化樹脂層1層の厚みに対し、4%であった。

#### 《実施例3》

(1) 実施例2の(1)において、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量2, 000)の代りに、保土ヶ谷化学株式会社製のポリエーテル「PTG-L」[式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ で表されるオキシテトラメチレン単位と式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ で表される分岐構造を有する側鎖含有

オキシテトラメチレン単位がランダムに結合したポリエーテル；数平均分子量 4000、ガラス転移温度 $-80^{\circ}\text{C}$ ]を400部の割合で用いた以外は、実施例1の(1)および(2)と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物（活性エネルギー線硬化性樹脂組成物）を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は $25^{\circ}\text{C}$ で $568\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片（三次元構造体）を作製した。

(3) 上記(2)で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みのない造形物（三次元構造体）であった。

また、上記(2)で得られた試験片の引張強度、引張伸度、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率、耐衝撃強度および熱変形温度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(4) また、上記(2)で得られた試験片を実施例1の(5)と同様にしてミクロトームでその縦方向（厚さ方向）に $50\text{ nm}$ 厚に薄切りにし、それを実施例1の(5)と同様にして四酸化ルテニウムにより染色し、透過電子顕微鏡を使用して加速電圧 $100\text{ KV}$ の条件下で観察・撮影したところ、硬化樹脂よりなる海部中に粒径が $50\sim 100\text{ nm}$ の前記したポリエーテル「PTG-L」よりなる島部が分散したマイクロ海島構造を有していた。また、各硬化樹脂層では、層の上方部分（光照射面側）には島部が存在せず、島部はそれより下方部分に存在していた。島部が存在しない上方部分の厚みは、硬化樹脂層1層の厚みに対し、 $5\%$ であった。

#### 《比較例1》

(1) ポリテトラメチレングリコールを使用しなかった以外は、実施例1の(1)および(2)と同様の操作を行って、光硬化性樹脂組成物（活性エネルギー線硬化性樹脂組成物）を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は $25^{\circ}\text{C}$ で $284\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1の(3)と同様にして、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片（三次元構造

体)を作製した。

(3) 上記(2)で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みのない造形物(三次元構造体)であった。

また、上記(2)で得られた試験片の引張強度、引張伸度、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率、耐衝撃強度および熱変形温度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(4) また、上記(2)で得られた試験片を実施例1の(5)と同様にしてミクロトームでその縦方向(厚さ方向)に50nm厚に薄切りにし、それを実施例1の(5)と同様にして四酸化ルテニウムにより染色し、透過電子顕微鏡を使用して加速電圧100KVの条件下で観察・撮影したところ、図3(写真図)(倍率35000倍)に示すように、造形物(三次元構造体)を構成する硬化樹脂層は、島部の存在しない、均一な硬化樹脂からなっていた。

(表 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
島部用重合体 種類 <sup>1)</sup>	A	A	B	—
含有量(質量%) <sup>2)</sup>	9.3	11.8	11.8	0
機械的特性				
引張強度(MPa)	45	49	36	60
引張弾性率(MPa)	1700	1700	1300	2000
引張伸度(%)	11.9	15.9	16.9	6.0
曲げ強度(MPa)	65	62	53	70
曲げ弾性率(MPa)	1980	2000	1700	2500
耐衝撃値(J/m) (アイゾット・ノッチ付き)	50	60	65	25
熱変形温度(℃)	50	47	50	57
三次元構造体の色調	白濁色	白濁色	白濁色	薄黄色透明
三次元構造体の外観	良好	良好	良好	良好
三次元構造体の断面	図 2	—	—	図 3
島部の存在	あり	あり	あり	なし
島部の粒径(nm)	20~50	20~50	50~100	—

## 1) 島部用重合体の種類

A : ポリテトラメチレングリコール (数平均分子量 2 0 0 0)

B : 保土ヶ谷化学株式会社製のポリエーテル「PTG-L」[オキシ  
テトラメチレン単位と式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$   
で表される分岐構造を有する側鎖含有オキシテトラメチレン単位が  
ランダムに結合した共重合ポリエーテル]

## 2) 光硬化性樹脂組成物の質量に対する含有量 (質量%)

上記の表 1 にみるように、実施例 1 ~ 3 で得られた三次元構造体 (光造形物) は、三次元構造体を構成する、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成した硬化樹脂層が、硬化樹脂よりなる海部中に該硬化樹脂とは異なる重合体 (ポリアルキレンエーテル系化合物) よりなる粒径 20 ~ 2, 000 nm の範囲の微細な島部が分散したマイクロ海島構造を有していることにより、そのようなマイクロ海島構造を有していない比較例 1 で得られた三次元構造体 (光造形物) に比べて、耐衝撃強度が大幅に向上しており、しかも引張強度などの他の物性においても何ら

遜色がない。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年6月24日出願の日本特許出願（特願2003-179034）に基づくものであり、本出願はその内容を参照として含むものである。

#### <産業上の利用可能性>

本発明の三次元構造体の全体的な形状、寸法、用途などは何ら制限されない。何ら限定されるものではないが、本発明の三次元構造体の代表的な用途としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル、部品の機能性をチェックするためのモデル、鋳型を制作するための母型、金型を制作するためのベースモデル、微小で複雑な構造を有する部品、複雑な構造を有する三次元部品などの実使用品などを挙げることができる。特に、本発明の三次元構造体は、耐衝撃性を要求される精密な部品のモデル、微小で複雑な構造を有する部品、複雑な構造を有する三次元部品などの実使用品などとして威力を発揮する。具体的には、例えば、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物などのモデル、母型、加工用、場合によりこれらの実部品などの用途に有効に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物よりなる造形面に活性エネルギー線を照射して形成した所定の形状パターンを有する硬化樹脂層が複数層積み重なった三次元構造体であって、

三次元構造体を構成する該複数の硬化樹脂層の少なくとも一部が、硬化樹脂よりなる海部中に、海部を構成する硬化樹脂とは異なる重合体よりなる粒径20～2,000nmの微細な島部が分散したマイクロ海島構造を有することを特徴とする三次元構造体。

2. 三次元構造体を構成する該複数の硬化樹脂層の全てが、硬化樹脂よりなる海部中に、海部を構成する硬化樹脂とは異なる重合体よりなる粒径20～2,000nmの微細な島部が分散したマイクロ海島構造を有する請求の範囲第1項記載の三次元構造体。

3. 三次元構造体を構成する各硬化樹脂層の厚みが10～500μmである請求の範囲第1項または第2項に記載の三次元構造体。

4. ミクロ海島構造を有する各硬化樹脂層において、島部が、硬化樹脂層の活性エネルギー線照射面側に位置する上方部分には存在せず、硬化樹脂層の最下部と硬化樹脂層の厚みの途中までの部分に存在する請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の三次元構造体。

5. 島部の存在しない上方部分の厚みが、硬化樹脂層の1層分の厚みに対して2～10%である請求の範囲第4項に記載の三次元構造体。

6. ミクロ海島構造を有する各硬化樹脂層において、各硬化樹脂層の質量に対する島部の合計量が1～30質量%である請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の三次元構造体。

7. 島部を形成する重合体のガラス転移温度が40℃未満である請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の三次元構造体。

8. 島部を形成する重合体が、数平均分子量500～10,000のポリアルキレンエーテル系化合物である請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の三次元構造体。

9. 海部が、活性エネルギー線の照射によってカチオン重合するカチオン重合性有機化合物および活性エネルギー線照射によってラジカル重合するラジカル重合性有機化合物から選ばれる少なくとも1種の活性エネルギー線重合性化合物を用いて形成した硬化樹脂からなる請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の三次元構造体。

10. 海部が、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物の両方を用いて形成した硬化樹脂からなる請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の三次元構造体。

11. カチオン重合性有機化合物がエポキシ基を有する化合物であり、ラジカル重合性有機化合物が（メタ）アクリル基を有する化合物である請求の範囲第9項または第10項に記載の三次元構造体。

12. 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物よりなる造形面に活性エネルギー線を照射して所定の形状パターンを有する1層分の硬化樹脂層を形成した後、該硬化樹脂層上に1層分の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を施して造形面を形成し、その造形面に活性エネルギー線を照射して所定の形状パターンを有する1層分の硬化樹脂層を形成する造形操作を繰り返して、複数の硬化樹脂層の積み重ねからなる三次元構造体を製造する方法であって、

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、活性エネルギー線を照射したときに海部となる硬化樹脂を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂成分と、活性エネルギー線を照射したときに粒径20～2,000nmの島部となる重合体成分を均一に混合含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて前記造形操作を行うことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のマイクロ海島構造を有する三次元構造体の製造方法。

13. 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、海部となる硬化樹脂を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂成分として、活性エネルギー線照射によってカチオン重合するカチオン重合性有機化合物および活性エネルギー線照射によってラジカル重合するラジカル重合性有機化合物から選ばれる少なくとも1種の活性エネルギー線重合性化合物を含み、島部となる重合体成分として、500～10,000のポリアルキレンエーテル系化合物を含有する請求の範囲第12項に記載

の製造方法。

14. カチオン重合性有機化合物がエポキシ基を有する化合物であり、ラジカル重合性有機化合物が（メタ）アクリル基を有する化合物である請求の範囲第12項または第13項に記載の製造方法。

15. 島部となる重合体成分の含有割合が、ミクロ海島構造を有する硬化樹脂層の形成に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の質量に対して1～30質量%である請求の範囲第12項～第14項のいずれか1項に記載の製造方法。

16. 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、エポキシ基を有するカチオン重合性有機化合物と共にオキセタン化合物を含有する請求の範囲第12項～第15項のいずれか1項に記載の製造方法。



図 1

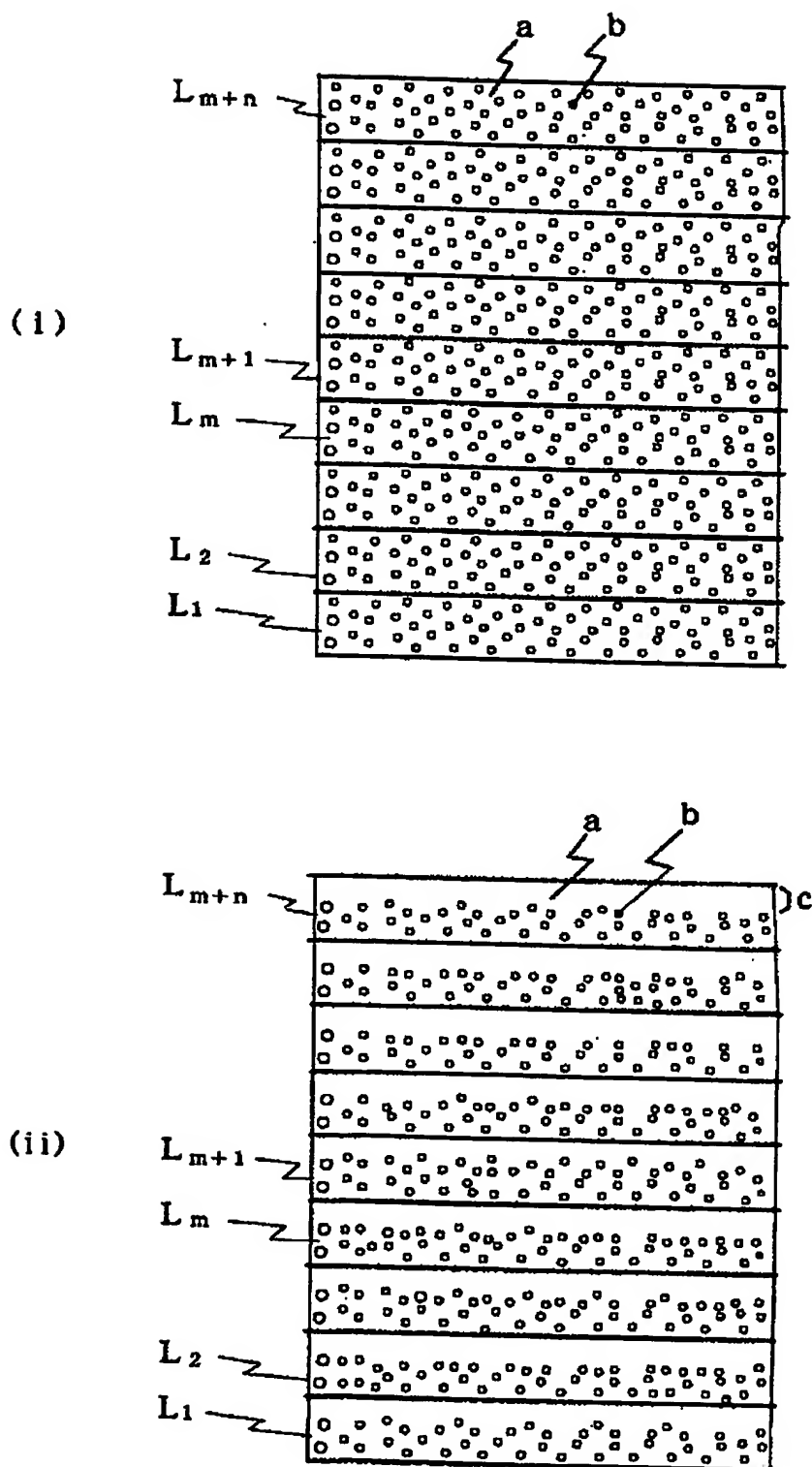


図 2

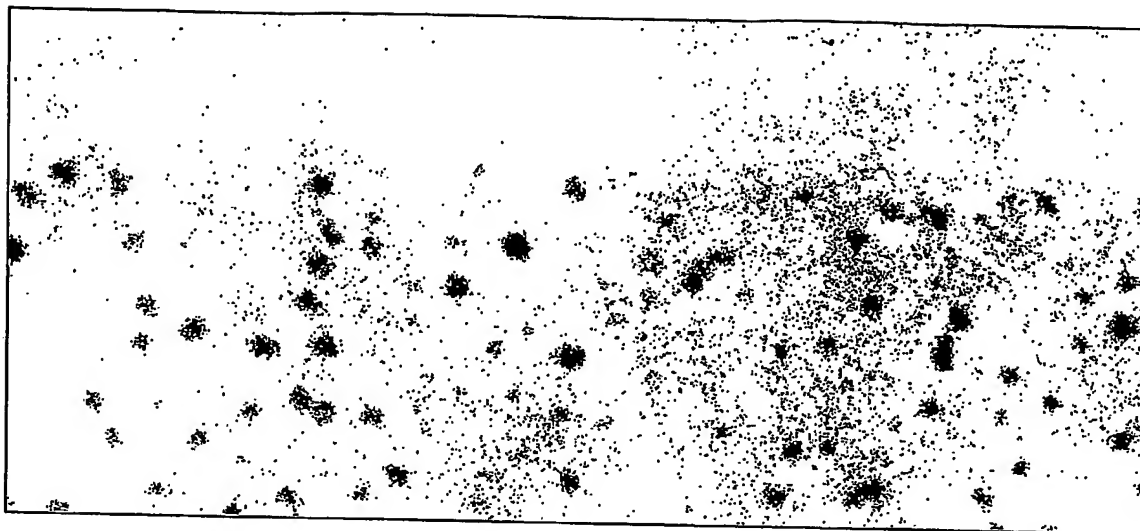
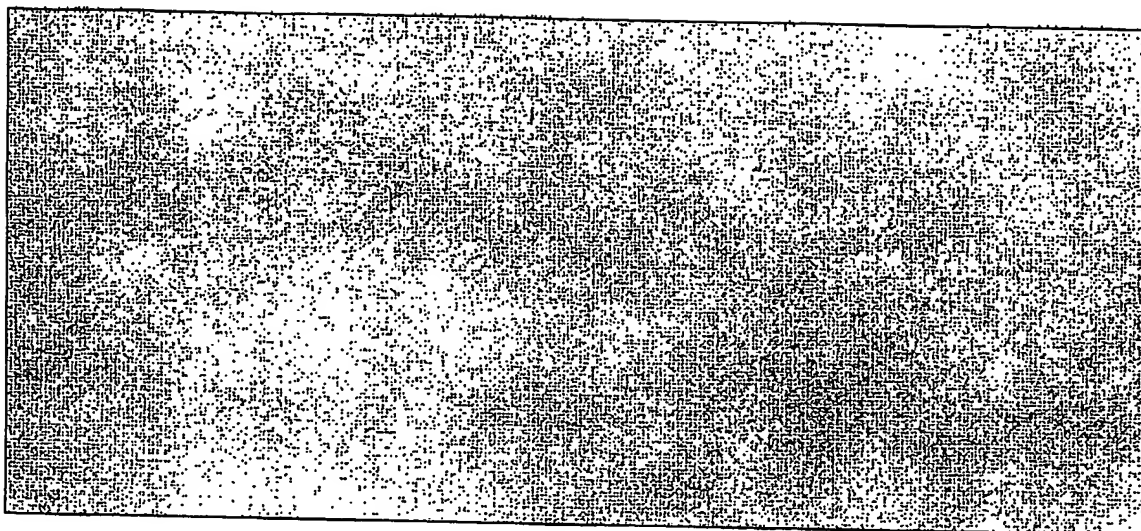


図 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B29C67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B29C67/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-073457 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims; Par. Nos. [0081] to [0093] (Family: none)	1-3, 6-15 4, 5, 16
X A	JP 2002-060463 A (JSR Corp., Nippon Tokushu Coating Kabushiki Kaisha), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; Par. Nos. [0090] to [0100] & WO 01095030 A2 & US 2003/0059708 A1	1-3, 9-12, 14-16 4-8, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 September, 2004 (01.09.04)Date of mailing of the international search report  
14 September, 2004 (14.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-510748 A (Vantico AG), 09 April, 2002 (09.04.02), Full text & WO 99052017 A1	1-16
A	JP 2002-509982 A (Vantico AG), 02 April, 2002 (02.04.02), Full text & WO 99050711 A1	1-16
A	JP 11-310626 A (JSR Corp., Nippon Tokushu Coating Kabushiki Kaisha), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text & EP 938026 A1 & US 6287745 A	1-16
A	JP 07-102175 A (Ibiden Co., Ltd.), 18 April, 1995 (18.04.95), Full text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. B29C67/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. B29C67/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-073457 A (旭電化工業株式会社) 2003. 03. 12, 特許請求の範囲, 段落0081-0093 (ファミリーなし)	1-3, 6-15
A		4, 5, 16
X	JP 2002-060463 A (ジェイエスアール株式会社, 日本特殊コーティング株式会社) 2002. 02. 26, 特許請求の範囲, 段落0090-0100. & WO 01095030 A2. & US 2003/0059708 A1	1-3, 9-12, 14-16
A		4-8, 13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

須藤 康洋

4 F

8807

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**